

明 細 書

希土類-鉄-ホウ素系磁石及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、Nd-Fe-B系又はPr-Fe-B系等の希土類-鉄-ホウ素系磁石において、特にDy等の希少金属を有効活用した高性能磁石とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 希土類-鉄-ホウ素系磁石、特にNd-Fe-B系の焼結磁石は永久磁石の中で最も高性能な磁石として知られており、ハードデスクドライブのボイスコイルモータ(VCM)や磁気断層撮影装置(MRI)の磁気回路等に幅広く使用されている。上記の用途向けの磁石においては磁気特性の内、高い残留磁束密度 B_r と高い最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ を特徴とする磁石が適し、保磁力 H_{cj} はさほど高い必要性がない。

[0003] 一方、近年の電気自動車用途のためには耐熱性が要求され、100〜200℃における高温減磁(demagnetization)を避けるために高保磁力を有する磁石が求められている。そのため、この磁石内部のNd₂Fe₁₄B主相と周囲のNdリッチ副相の組織を最適に制御すると共に、磁石中にNd元素より資源的に希少なDy元素を数〜十数質量%程度含有させることによって保磁力を高めた焼結磁石が近年増加している。

[0004] しかし、この磁石は B_r 又は $(BH)_{\max}$ と、 H_{cj} の値が相反する関係にあり、磁石中のDy元素の添加量を増やして H_{cj} を増加させると、磁石の飽和磁束密度の急激な減少を招いて前2者の値が低下してしまうため、これまで両者共に高い値を有する希土類磁石は得られておらず、高性能(高 B_r)型と耐熱(高 H_{cj})型とに分類されて生産されている。

[0005] Nd-Fe-B系磁石において、 B_r の低下を抑制しつつ H_{cj} を向上させるには、焼結密度や各結晶粒の配向性を向上させたり、焼結条件と添加元素を工夫して結晶組織を微細化させたりする等、多くの報告がある。この焼結磁石は核発生型の保磁力機構を持つことが知られており、したがって、逆磁区の発生源となりやすい結晶粒界や磁石表面を清浄化して磁氣的に強化することが望ましい。そのためには、Ndより磁気異方性が大きいDyやTb等を磁石合金内の粒界に優先的に存在させるのが有

効である。

[0006] 例えば、焼結磁石を製作する際にNd₂Fe₁₄Bを主とする合金と、Dy等を多く含む合金若しくはNd₂Fe₁₄B組成と若干異なる合金等を別々に製作し、各粉末を適正比率で混合して成形焼結することにより保磁力を向上させる方法の発明が知られている(例えば、特許文献1、2)。また、異方性磁石粉末の製作において、Nd₂Fe₁₄Bを主とする合金粉末とDy合金粉末を混合して熱処理することにより、前者の粉末表面にDyをコーティングして保磁力を増加する方法の発明が知られている(例えば、特許文献3)。

[0007] また、焼結磁石を実際のモータ等に使用する場合には、研削加工によって最終的な寸法と同心度などを得ることが実際行われているが、この際に微小な研削クラックや酸化などによって磁石表面層のNdリッチ相が損傷を受け、その結果として磁石表面部分の磁気特性が磁石内部の数分の1にまで低下してしまう。この現象は、特に、体積に対する表面積比率が大きな微小磁石において著しい。

[0008] Nd-Fe-B系焼結磁石のこのような欠点を改善するため、機械加工によって生じた変質層を、機械的研磨や化学的研磨で除去する方法が提案されている(例えば、特許文献4)。また、研削加工した磁石表面に希土類金属を被着して拡散熱処理をする方法が提案されている(例えば、特許文献5、6)。また、Nd-Fe-B系磁石表面にSmCo膜を形成する方法が見られる(例えば、特許文献7)。

[0009] 特許文献1:特開昭61-207546号公報

特許文献2:特開平05-021218号公報

特許文献3:特開2000-96102号公報

特許文献4:特開平09-270310号公報

特許文献5:特開昭62-74048号(特公平6-63086号)公報

特許文献6:特開平01-117303号公報

特許文献7:特開2001-93715号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記の特許文献1、2には、2つの合金を出発原料としてNd₂Fe₁₄B主相よりもNdリ

ッチ粒界相に、より多くのDy元素等を分布させ、その結果として、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を向上させた焼結磁石が得られることが開示されており、その技術の一部は現在の磁石製造に応用されている。

- [0011] しかし、Dy等を多く含む合金製作に工数が別途かかること、該合金は粘いために数ミクロンまで粉碎するには超急冷法や水素脆化する方法等、特殊な方法を用いる必要があること、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 組成合金より格段に酸化しやすいためにより一層の酸化防止が必要であること、及び2つの合金の焼結と熱処理反応を厳密に制御する必要があること等、製造面で多くの解決すべき課題がある。また、本方法によって得られる磁石においては、現在、なお10質量%未満のDyが含有されるため、高保磁力型磁石は残留磁束密度が低いものとなっている。
- [0012] 特許文献3には、Nd-Fe-B系磁石粉末と、Dy-Co又は TbH_2 等の粉末とを混合し高温で熱処理して、DyやTbを磁石粉末表面にコーティングさせることにより高保磁力の異方性磁石粉末を得ている。しかし、この方法でもDy-Co又は TbH_2 等の粉末における粉碎や酸化等の問題を解消できず、また、Dy-Co又は TbH_2 等の粉末を完全に反応終結させて消滅させ、主とする磁石粉末のみを得ることが難しい。また、異方性粉末においては、その結晶粒径は0.3ミクロン前後であり明確な粒界相が認められないため、焼結磁石とは保磁力機構が異なりDyのコーティングが保磁力向上にどのように寄与しているかが不明である。
- [0013] また、Nd-Fe-B系磁石は最終寸法の磁石を得るまでの加工工程において、特に酸化や機械的な劣化を生じることが知られているが、上記の特許文献1、2では焼結磁石の内部を構成する結晶組織を改良することはできるが、一般の磁石製品を製作するための切断や研磨加工後の特性低下を免れることができない。同様に上記の特許文献3でも、改良した磁石粉末にエポキシ樹脂等を添加混合して数百MPaの圧力で成型加工すると、その過程で多くの粉末は圧縮と同時に破碎されて磁気特性が低下するため、製作されるボンド磁石の性能は磁石粉末の本来の特性より低いものになってしまう。
- [0014] 焼結磁石の内部組織は、6-10ミクロンの微細で均一な主相結晶粒の周囲を1ミクロン以下の厚さの均一で薄いNdリッチ粒界相が取り囲んでいる。核発生型の磁石で

は、減磁界(demagnetizing field)が加わったときの逆磁区の発生をいかに抑止するかが保磁力の大小を決めるため、逆磁区の核となりやすい不純物や不均一な組織を排除する必要がある。例えば、文献 D.Givord et al., J.Appl.Phys., 60 (1986) 3263において、逆磁区は磁石内部の結晶粒界の乱れと磁石表面の酸化や機械的損傷によって発生し、特に表面の影響が大きいことが指摘されている。また、実際に焼結磁石を機械加工によって裁断して磁石厚さをおよそ1mm以下にした場合に、保磁力が著しく低下することが良く知られている。

- [0015] そこで、本発明では、希少なDy等の希土類元素含有量を節減しても高保磁力、又は高残留磁束密度が得られることを特徴とする高性能な希土類磁石を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 焼結磁石の磁気特性の改良には最終製品を得るために所定の形状寸法とするため機械加工などを済ませた磁石に対して、特性向上の技術を付加するのが合理的な解決法であり、既に、本発明者らは、最終磁石製品の表面に希土類金属を成膜して拡散することにより、磁気特性を向上させる技術に関する発明を特許出願した(特願2003-96866号)。
- [0017] 本発明者らは、さらに技術内容を詳細に吟味した結果、従来の焼結磁石では得られない保磁力を、Dy等のわずかな含有量で実現できるか、又は従来と同等のDy含有量においては残留磁束密度を向上させることができる手段を見出した。この手段により、残留磁束密度の低下を抑制して最大エネルギー積の大幅な向上を図ることができた。
- [0018] 本発明者らは、Nd-Fe-B系希土類磁石の保磁力機構を基に、焼結磁石の結晶組織と磁石に含有されるDy等の元素の役割について詳細に実験調査を重ねた結果、Dy等の希土類金属を磁石内部側に薄く、表面側に濃く分布させることにより、磁石中のDy等の希土類金属を有効活用した高性能希土類磁石の開発に成功した。
- [0019] すなわち、本発明は、(1)磁石表面からのM元素(但し、Mは、Pr, Dy, Tb, Hoから選ばれる希土類元素の一種又は二種以上)の拡散によりM元素が富化した結晶粒界面層を有し、保磁力 H_{cj} と磁石全体に占めるM元素含有量が下記の式で表されるこ

とを特徴とする、希土類-鉄-ホウ素系磁石、である。

[0020] $H_{cj} \geq 1 + 0.2 \times M$ (ただし、 $0.05 \leq M \leq 10$)

ただし、 H_{cj} : 保磁力、単位 (MA/m)、 M : 磁石全体に占める M 元素含有量 (質量%)

また、本発明は、(2) 残留磁束密度 Br と保磁力 H_{cj} が下記の式で表されることを特徴とする、上記 (1) の希土類-鉄-ホウ素系磁石、である。

[0021] $Br \geq 1.68 - 0.17 \times H_{cj}$

ただし、 Br : 残留磁束密度、単位 (T)

また、本発明は、(3) 希土類-鉄-ホウ素系磁石が、粉末成形と焼結法によって製作される磁石、又は粉末成形と熱間塑性加工によって製作される磁石、であって、主結晶の間に希土類元素リッチな粒界層を有する磁石であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) の希土類-鉄-ホウ素系磁石、である。

[0022] さらに、本発明は、(4) 磁石を減圧槽内に支持し、該減圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化した M 元素 (但し、 M は、Pr, Dy, Tb, Ho から選ばれる希土類元素の一種又は二種以上) 又は M 元素を含む合金を、該磁石の表面の全部又は一部に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に M 元素を磁石表面から拡散浸透させることによって、 M 元素が富化された結晶粒界層を形成することを特徴とする上記 (1) ないし (3) のいずれかの希土類-鉄-ホウ素系磁石の製造方法、である。

[0023] また、本発明は、(5) 結晶粒界層の M 元素の濃度を磁石の表面側ほど高濃度に富化させることを特徴とする上記 (4) の希土類-鉄-ホウ素系磁石の製造方法、である。

[0024] 本発明では、 M 元素 (但し、 M は、Pr, Dy, Tb, Ho から選ばれる希土類元素の一種又は二種以上) を表面に成膜して拡散することにより、 M 元素を結晶粒界部に富化させることにより Dy 等の希土類金属を磁石内部側に薄く、表面側に濃く分布させることができる。

[0025] Nd-Fe-B 系焼結磁石において、大きな保磁力を得るためには異方性磁界の大きい希土類元素を含有元素として利用すること、及び磁石の内部組織を均一微細に制御することが特に有効である。R を希土類元素とした場合に、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物の中で

はNdよりPr、Dy、Tb、Hoが室温での異方性磁界が大きく、特にTbの異方性磁界はNdのおよそ3倍であることから保磁力向上にとって好適である。

- [0026] ただし、これらの元素はいずれもNdより飽和磁化が小さいために、所望のエネルギー積を確保するためにはその添加量を極力少なくする必要がある。さらに、結晶組織内のNd₂Fe₁₄B主相のNd元素と置換すると磁束密度の低下が著しいために、結晶組織内ではなくNdリッチ粒界相に存在させるのが望ましい。
- [0027] 図1に、Dy金属を成膜した後に加熱拡散したNd-Fe-B系焼結磁石、即ち、実施例1における本発明試料(3)のEPMAにおけるDy元素像(a)、とDyを所定量添加した合金から出発した従来法によって製作した比較例試料(1)のEPMAにおけるDy元素像(b)を示す。
- [0028] 本発明試料(3)の(a)像においては、Dy元素は磁石表面部(又は表面近傍)に濃く分布し、磁石内部30〜40 μm位まで結晶粒界に沿って拡散浸透していることがわかる。結晶組織内には殆どDy元素は見られず、Dy元素が結晶粒界に優先的に拡散していることがわかる。磁石の結晶粒界層における、表面側ほどDy元素濃度を濃くしたこの構造が、比較例試料(1)より、Dy添加量が同じ場合には保磁力が増加する証拠となっている。
- [0029] 一方、比較例試料(1)の(b)像においては、磁石内部に部分的にDy元素の濃淡が見られるが、総じてDy元素は平均的に分布している。また、図1(a)より、成膜したDy元素の拡散によっても、磁石最表面の1列目の結晶粒子は残存し、2列目の粒子も磁石粒としての大きな形態変化がないことがわかる。なお、図1(a)、(b)とも、上側の磁石表面側の数ミクロンの層は磁石試料の研磨だれによるものである。
- [0030] 本発明磁石は、従来の焼結磁石と比較して優れた磁気特性を発現する。M元素(但し、Mは、Pr、Dy、Tb、Hoから選ばれる希土類元素の一種又は二種以上)の含有量と保磁力H_{cj}、及び残留磁束密度Brと保磁力H_{cj}の関係を表現すると、本発明磁石においては、式、 $H_{cj} \geq 1 + 0.2 \times M$ (ただし、 $0.05 \leq M \leq 10$)、H_{cj}:保磁力、単位(MA/m)、M:磁石全体に占めるM元素含有量(質量%)、さらに、上記式に加えて、 $Br \geq 1.68 - 0.17 \times H_{cj}$ 、Br:残留磁束密度、単位(T)、で表されることが特徴である。

[0031] なお、ここで、「磁石全体に占めるM元素含有量」は、拡散に与からずに最表層にM元素が残った場合や、元の磁石中にM元素が含まれる場合は、これらのM元素の量を含む含有量となる。したがって、元の磁石中に含まれるM元素含有量を減らし、成膜したM元素をできるだけ多く拡散させることが望ましいと言える。

[0032] 図2は、本発明の磁石例と従来磁石(市販品;住友特殊金属(株)製のNEOMAX磁石)について、保磁力とDy含有量の関係を調査したものであり、図3は、残留磁束密度と保磁力の関係を表したものである。なお、磁気特性の値は着磁磁界の影響を受けるため、理想的には測定用磁石の異方性磁界以上で着磁することが望ましいが、ここでは4MA/mのパルス着磁をした後に測定をした。

[0033] 図2より、本発明磁石は従来磁石と比較して全Dy含有量範囲において高い保磁力が得られ、その効果の程度は、本発明磁石の場合に、 $H_{cj} \geq 1 + 0.2 \times M$ の関係式が十分に成り立つことが判る。同様にして、図3から、本発明磁石は、従来磁石A及びBと比較して高残留磁束密度と高保磁力が得られ、 $Br \geq 1.68 - 0.17 \times H_{cj}$ の関係式が成り立ち、必然的にエネルギー積も向上する。

[0034] 本発明によれば、上記のとおり、上記のM元素を磁石表面直下部とそれに続く結晶粒界部の表面側になるほど濃化して分布させることによって、従来磁石より保磁力を増加させ、又は従来と同等のM元素含有量においては残留磁束密度を向上させることができる。これにより、磁石中のDy等の希少な希土類元素含有量を節減することが可能になる。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、希土類磁石表面にDy、Tb等の希土類金属を成膜し、拡散して磁石内部よりも表面側の希土類濃度を高くすることによって、従来の焼結磁石より少ない希土類金属含有量で大きな保磁力を出現させることができるか、又は従来と同等のDy含有量においては残留磁束密度を向上させることができる。これにより、磁石のエネルギー積の向上、及び希少なDy等の資源問題の解決に寄与するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0036] M元素を磁石表面に成膜後に熱処理を行うと、M元素は焼結磁石内の浸透しやす

い結晶粒界に多く、主結晶内に少し拡散浸透する。M元素の拡散する深さは3ミクロン〜1000ミクロン位であり、この拡散領域はM元素が主に拡散した結晶粒界層内にM-Nd-Fe-O成分の相が形成され、一部M元素が拡散した主結晶粒内にNd-Fe-B-M成分の相が形成される。この結晶粒界層の厚さは数十ナノメートル〜1ミクロン位である。

- [0037] そして、M元素を多く含んだ結晶粒界層が形成されることによって保磁力が増加する。従来のNd-Fe-B系焼結磁石においても、主結晶粒(Nd-Fe-B)と結晶粒界層(数〜数百ナノメートルの厚さで、主にNd、Fe、Oから構成されてNdリッチ相と呼称されている)があり、磁石が原料に加えられた少量のM元素を含む場合には、磁石のあらゆる部位の粒界層に均等にM元素が富化しているが、粒界の主成分がNdのためと、粒界層で完全には主結晶を包囲しきれていない等の理由により、高い保磁力が得られない。
- [0038] 本発明では、焼結磁石や、原料粉末を成形後に熱間で塑性加工をした磁石に既に存在する結晶粒子間の薄いNdリッチな粒界層にM元素を多く存在させると共に、主結晶を完全に取り囲むほどの厚さの結晶粒界層を形成するため、保磁力の大幅な増加が果たされるものと推察される。
- [0039] 以下、本発明の希土類-鉄-ホウ素系磁石及びその製造方法を更に詳しく説明する。本発明磁石における磁気特性の値は、磁石の成分組成や製法、磁石の体積、M元素の種類等によって影響を受けるが、適正な条件で製作することにより高い保磁力と高い残留磁束密度とが両立したバランスの良い磁石が得られる。
- [0040] 本発明の方法で対象とする磁石は、原料合金を数ミクロンに粉碎して成形、焼結してなる焼結磁石や、原料粉末を成形後に熱間塑性加工をした磁石等を、最終製品を得るために所定の形状寸法とするため機械加工などを済ませた、内部に結晶粒界層を有する磁石である。特にNd-Fe-B系焼結磁石は、典型的な核発生型の保磁力機構を示すために本発明の効果が大きい。
- [0041] また、本発明においては、希土類磁石の大きさは、体積が小さい磁石ほど、また、体積に対する表面積比の大きい磁石ほど顕著な効果を示す。この理由は、本発明の磁石は表面からの希土類金属の拡散を利用しており、磁気特性の向上に磁石サイズ

が影響し、小体積の磁石ほど従来磁石と比較した場合に高保磁力が得られやすいという特徴を有しているからである。したがって、本発明において対象とする磁石は、平板又は円筒形状を問わず磁石の肉厚が10mm以下、より好ましくは、2mm以下である。

- [0042] 磁石表面に供給して堆積又は成膜する金属は、Ndよりも磁気異方性が大きく、且つ磁石を構成するNdリッチ粒界相等に容易に拡散浸透させることを目的とするため、希土類金属のPr、Dy、Tb、Hoから選ばれるM元素の一種以上の単体又は上記のM元素を相当量含有する合金や化合物、例えば、Tb-Fe合金やDy-Co合金、又は TbH_2 等を用いることができる。
- [0043] 上記のM元素は、磁石表面に単に被覆されているだけでは磁気特性の向上が認められないため、成膜した金属成分の少なくとも一部が磁石内部に拡散して構成元素の一部であるNd等の希土類金属リッチ相と反応した結晶粒界層を形成するようにすることが必須である。
- [0044] このため、通常は成膜した後に500〜1000℃における熱処理を行って成膜金属を拡散させる。スパッタリングの場合には、磁石を保持具と共に熱しておくか、又はスパッタリング時のRF及びDC出力を上げて成膜することにより成膜中の磁石を上記温度範囲、例えば800℃位にまで上昇させることができるため、実質的に成膜させながら同時に拡散を行うこともできる。
- [0045] また、保磁力を増加させるには、熱拡散処理によって浸透する上記のM元素の浸透深さが、磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径以上の場合に有効となる。例えば、Nd-Fe-B系焼結磁石の結晶粒径はおよそ6〜10 μm であるので、浸透深さは、磁石最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する3 μm 以上が最低限必要である。これ未満では主結晶粒を包むNdリッチ粒界相との反応が不十分となり、保磁力の向上がわずかなものとなる。浸透深さが3 μm 以上深くなると保磁力が著しく増加するが、過度に深く拡散すると主相のNdと置換する確率が多くなって残留磁化を下げるため、拡散処理条件を調整して所望の磁気特性とする。
- [0046] このようにすることにより、例えば、磁石最表層のM元素の濃度は約100質量%で、M元素が拡散した結晶粒界層では数十質量%（磁石表面に近いほど高濃度）、M元

素が拡散した粒界層と主相を平均化した領域(例えば、数十ミクロン)で測定すると数質量%となる。また、元の磁石の結晶粒界層の厚さは通常数〜数百ナノメートルであるが、M元素の拡散富化により数十ナノメートルから1ミクロン程度に厚くなる。このようにM元素が濃縮した希土類リッチの結晶粒界層中のM元素の濃度は、例えば、表面から10ミクロンの深さ位置で約50質量%以上、好ましくは、70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

- [0047] なお、熱処理によってM元素は磁石内部に浸透するが、相互拡散によって元の磁石表面に存在するNdやFe元素の一部が、成膜したM元素にも取り込まれる。ただし、M元素の膜内でのこの種の反応量はわずかであるために磁石特性にほとんど悪影響を及ぼさない。膜の一部が拡散処理後に拡散されずに磁石表面に残存しても構わないが、M元素を節減して十分な効果を得るためには、完全に拡散させることが望ましい。
- [0048] M元素の成膜厚さは0.02〜50 μm 、望ましくは0.5〜20 μm であり、M元素が磁石の表面から内部に向かって拡散浸透し明らかに分布している深さ、すなわち拡散層は3〜1000 μm 、望ましくは10〜200 μm である。これらの値の範囲は、磁石サイズが小さくなると必然的に小さくする必要があり、また、保磁力をより大きくしたい場合には成膜厚さを大きくして拡散深さを大きくする。
- [0049] 例えば、磁石の厚さが1mm以下の微小磁石の場合には、成膜厚さが0.02 μm 程度においてもそれを拡散させることにより保磁力の増加効果が認められる。成膜厚さが増加するほど拡散により磁石全体に占める上記のM元素の含有量が増加し保磁力も増大するが、およそ50 μm 以上になると非磁性元素であるM元素の含有量が大きくなり、磁石全体の残留磁束密度の低下が大きくなるため、所望する保磁力と残留磁束密度を考慮して成膜厚さと拡散条件を制御する必要がある。
- [0050] 磁石全体に占めるM元素の含有量は0.05質量%以上、10質量%以下とする。0.05質量%未満では、磁石表面に供給して拡散するべきM量が少なすぎるため、保磁力の増加効果がほとんど認められない。10質量%を超えると残留磁束密度の低下が無視できなくなり、最大エネルギー積も大幅に低下してしまうために、希土類磁石の本来の磁気特性を得ることが難しい。また、10質量%を含有することによってH

cjは3MA/m以上となり、車用の耐熱用途に充分適用可能となる。

- [0051] 磁石表面への希土類金属Mの供給法については特に限定されるものではなく、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、レーザーデポジション等の物理的成膜法や、CVDやMO-CVD等の化学的気相蒸着法、及びメッキ法等の適用が可能である。ただし、成膜ならびに後の加熱拡散の各処理においては、希土類金属の酸化や磁石成分以外の不純物を防止するために、酸素や水蒸気等が数十ppm以下の清浄雰囲気内で行うことが望ましい。
- [0052] 各種形状寸法を有する磁石表面の全部又は一部に上記のM元素の均一な膜を形成するには、複数のターゲットを用いて磁石表面に3次元的に金属成分Mを成膜させるスパッタリング法、又はM元素をイオン化させて、静電的な吸引による強被着特性を利用して成膜させるイオンプレーティング法が特に有効である。
- [0053] また、上記の作業における希土類磁石のプラズマ空間内の保持については、一個又は複数の磁石を線材や板材で回転自在に保持する方法や、複数の磁石を皿上の容器に並べるか、金網製の籠に装填して転動(tumbling)自在に保持する方法を採用することができる。このような保持方法により3次元的に磁石表面全体に均一な膜を形成することができる。
- [0054] 図4に、本発明の製造方法を実施するのに好適な三次元スパッタ装置の概念を示す。図4において、輪状をした成膜金属からなるターゲット1及びターゲット2を対向させて配置し、その間に水冷式の銅製高周波コイル3を配置する。円筒形状磁石4の筒内部には、電極線5が挿入されており、該電極線5はモータ6の回転軸に固定されて円筒形状磁石4を回転できるように保持している。穴のない円柱や角柱形状磁石の場合は、複数の磁石製品を金網製の籠に装填して転動自在に保持する方法を採用できる。
- [0055] さらに、陰極切り替えスイッチ(A)により円筒形状磁石4の逆スパッタが実施可能な機構を有している。逆スパッタ時は電極線5を通じて磁石4を負電位にして、磁石4の表面のエッチングをする。通常スパッタ作業時はスイッチ(B)に切り替えて行う。通常スパッタ時は電極線5に電位を与えずにスパッタ成膜をするのが一般的であるが、成膜する金属の種類や膜質制御のため、場合によっては電極線5を通じて磁石4に正

のバイアス電位を与えてスパッタ成膜をすることもある。通常スパッタ中は、Arイオンとターゲット1、2から発生する金属粒子、及び金属イオンが混在したプラズマ空間7を形成して、円筒形状磁石4の表面の上下左右前後から3次元的に金属粒子が飛来して成膜される。

[0056] このような方法で成膜した磁石は、成膜しながら拡散させていない場合は、スパッタ装置内を大気圧に戻した後にスパッタ装置に連結したグローブボックスに大気に触れずに移送して、同じく該グローブボックス内に設置した小型電気炉に装填して、成膜した金属成分を磁石内部に拡散させるために熱処理を行う。

[0057] なお、一般に希土類金属は酸化され易いため、成膜、拡散後の磁石表面に錆防止のために、NiやAl等の耐食性金属や無機物質、又は撥水性のシラン系被膜を形成して実用に供することが望ましい。また、磁石の表面金属がDyやTbの場合にはNdと比較して空気中での酸化進行が著しく遅いため、磁石の用途によっては耐食性被膜を設けることを省略することも可能である

実施例

[0058] 以下、本発明を実施例にしたがって詳細に説明する。

(実施例1)

Nd_{12.5} Fe_{78.5} Co₁ B₈ 組成の合金インゴットから、ストリップキャスト法によって厚さ約0.3mmの合金薄片を製作した。次に、この薄片を容器内に充填し、500kPaの水素ガスを室温で吸蔵させた後に放出させることにより、大きさ0.1〜0.2mmの不定形粉末を得て、引き続きジェットミル粉碎をして約3 μ mの微粉末を製作した。

[0059] この微粉末にステアリン酸カルシウムを0.05質量%添加混合した後、金型に充填して磁界中プレス成形をし、真空炉に装填して1080℃で1時間焼結をし、さらに切断、穴あけ、円筒研削等の機械加工をして外径2.4mm、内径1mm、長さ3mmの体積が11.2mm³の円筒形状磁石を製作した。これを比較例試料(1)とした。

[0060] 次に、図4に示す3次元スパッタ装置を用い、この円筒形状磁石表面へDy金属を成膜した。ターゲットとしてDy金属を装着して、この円筒形状磁石の両端面と外表面にDy金属を成膜した。ターゲット金属は純度99.9%のDyを用い、寸法形状は、外径80mm、内径30mm、厚さ20mmの輪状とした。

[0061] 実際の成膜作業は以下の手順で行った。上記円筒形状磁石の筒内部に直径0.3 mmのタングステン線を挿入してセットし、スパッタ装置内を 5×10^{-5} Paまで真空排気した後、高純度Arガスを導入して装置内を3 Paに維持した。次に、陰極切り替えスイッチを(A)側にして、RF出力30 WとDC出力2 Wを加えて5分間の逆スパッタを行って磁石表面の酸化膜を除去した。続いて、切り替えスイッチを(B)側にして、RF出力60 WとDC出力100 Wを加えて10分間の通常スパッタを行って厚さ $3 \mu\text{m}$ のDy膜を形成した。

[0062] 得られた成膜磁石は、装置内を大気圧に戻した後にスパッタ装置に連結したグローブボックスに大気に触れずに移送して、同じく該グローブボックス内に設置した電気炉に装填して1段目を 600°C ～ 1000°C で10分間、2段目を 600°C で20分間の熱処理を行った。これらを表1に示すように1段目の処理温度に応じて本発明試料(1)～(5)とした。また、熱処理をしない成膜磁石を比較例試料(2)とした。なお、熱処理における磁石の酸化を防止するため、グローブボックス内は精製Arガスを循環させ、酸素濃度を2 ppm以下に、露点を -75°C 以下に維持した。

[0063] 各試料の磁気特性は、 4.8 MA/m のパルス着磁を印加した後に振動試料型磁力計を用いて測定した。表1に、各試料の磁気特性値を示す。また、本発明試料(3)と比較例試料(1)を酸溶解してICP分析をした結果、Dy元素の含有量は前者が0.84質量%で後者が0.02質量%であり、特に、後者は測定誤差レベルであった。表1に、比較例試料及び本発明試料の磁気特性を示す。

[0064] [表1]

試料	処理温度($^{\circ}\text{C}$)	H_{cj} (MA/m)	B_r (T)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)
比較例(1)	—	1.04	1.44	351
比較例(2)	—	1.03	1.43	350
本発明(1)	600	1.24	1.43	363
本発明(2)	700	1.32	1.44	376
本発明(3)	800	1.36	1.44	383
本発明(4)	900	1.41	1.45	384
本発明(5)	1000	1.35	1.42	365

[0065] 表1から明らかなように、Dy金属を成膜して熱処理を行った本発明試料(1)～(5)はいずれも比較例試料より保磁力の増加が認められ、関係式 $H_{cj} = 1 + 0.2 \times M (=$

0.84)から算出された1.168(MA/m)を超える値が得られ、同時に高い磁気エネルギー積を示すことがわかった。

[0066] この理由は拡散により焼結磁石表面直下部と表面下部の結晶粒界部の表面側ほど高濃度の希土類金属が分布することにより、逆磁区の発生を抑制でき、したがって保磁力が向上したためと推察される。また、比較例試料(2)は熱処理を実施しないために拡散層が形成されず、保磁力の増加はみられない。なお、本発明試料(3)を用いてEPMA観察したDy元素像は、図1に示したとおりである。

(実施例2)

実施例1と同じ $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{78.5}\text{Co}_1\text{B}_8$ 組成の合金を出発原料として一辺が24mmの焼結磁石ブロックを製作し、砥石による切断と研削、及び放電加工によって、外径4mm、厚さ1mm、体積 12.6mm^3 の円盤形状磁石を製作した。Dy及びTbの各金属ターゲットを3次元スパッタ装置に取り付けた後、この磁石をコイル状に巻いたタングステン電極線の内側に装入し、順次ターゲット交換をして各金属をそれぞれ成膜した。成膜作業は、実施例1と同様に逆スパッタを行って磁石表面の酸化膜を除去した後、RF出力60WとDC出力200Wを加えて5〜50分間の通常スパッタを行って2〜18 μm の皮膜を形成した。

[0067] 続いて、磁石2個のうち1個をグローブボックス内の電気炉に装填し、900℃で10分間と600℃で20分間の熱処理を行って本発明試料とした。その内訳は、Dy膜厚が2 μm で含有量が0.6質量%のものを本発明試料(6)とし、以下、膜厚に応じて含有量が1.3質量%、2.5質量%、3.6質量%、5.1質量%のものを本発明試料(7)から(10)とした。また、TbはDyとほぼ同じスパッタ率のためにスパッタ時間が同じ場合は膜厚もほぼ同じになり、Tb含有量が0.6質量%の本発明試料(11)から同5.1質量%の本発明試料(15)とした。なお、Dy及びTb元素含有量はICP分析によって求めた。

[0068] 一方、 $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{78.5}\text{Co}_1\text{B}_8$ 組成においてNdの一部をDyで置換し、Dy含有量の異なる各種の合金インゴットを溶解した。これらの合金を、ストリップキャスト法によって薄片化して、粉碎、成形、焼結、機械加工をして、上記と同じ寸法、体積の磁石を製作した。Dy置換した磁石はその含有量が0.5質量%のものを比較例試料(3)とし、以

下1. 4質量%、2. 4質量%、3. 4質量%、5. 2質量%のものを比較例試料(4)から(7)とした。

[0069] 図5に、各磁石試料のDy及びTb含有量に対する保磁力の測定結果を示す。なお、図中には、 $H_{cj} = 1 + 0.2 \times M$ (ここで、Mは、Dy又はTbの質量%である) の関係式を一点鎖線で挿入している。図5より、本発明試料はいずれのDy又はTb含有量においても比較例試料と比較して大きな保磁力を持つことが明らかになった。また、別の見方をすれば、本発明試料において、従来法による比較例試料と同じ保磁力を得るには、比較例試料中のDy量を大幅に節減できることが推測できる。

[0070] なお、本発明試料(11)と(15)の試料についてEPMAにより磁石中のTb元素の分布状況を観察した。その結果、磁石最表面部にTb層が存在し、且つ表面から50 μ mの深さまでTb元素が結晶粒界に沿って表面側ほど濃く分布していることが明らかになった。また、本発明試料(11)と比較して本発明試料(15)では、粒界相が厚く、且つ覆っている結晶粒の数が多いことが観察された。

[0071] 図6に、上記各試料における保磁力と残留磁束密度の関係を示す。また、図5同様に、 $Br = 1.68 - 0.17 \times H_{cj}$ の関係式を一点鎖線で挿入した。図6より、本発明試料は比較例試料よりも大きな残留磁束密度と保磁力とを合わせ持つことが明らかになり、この結果、磁石の最大エネルギー積も向上した。また、本実施例によるとDy及びTb量が多いほど比較例に対するBrの向上が著しいことが明らかになった。

(実施例3)

$Nd_{12} Dy_{0.5} Fe_{80} B_{7.5}$ 組成の原料合金から、実施例2と同様の工程によって外径4mm、厚さが0.2mm、0.4mm、1mm、2mm、又は4mmの円盤形状磁石を製作した。次に、3次元スパッタ装置にこれらの磁石を装着し、逆スパッタを行って磁石表面の酸化膜を除去した後、RF出力100WとDC出力120Wを加え15分間の通常スパッタを行って磁石表面に2 μ mのDy金属膜を形成した。続いて、成膜した磁石をグローブボックス内の電気炉に装填し、800℃で30分間熱処理を行って、本発明試料(16)～(20)とした。また、スパッタを実施しない外径4mmで厚さ1mmの焼結磁石を比較例試料(8)とした。

[0072] 各試料の磁気特性は振動試料型磁力計によって測定し、元の焼結磁石中及び成

膜部分を含めた合計のDy含有量をICP分析によって調べた。また、厚さ1mmの本発明試料(18)の断面をEPMAによって観察した結果、磁石表面から内部に向かって約40 μ の深さまで結晶粒界に沿って表面側ほど濃くDy元素の拡散が認められた。

- [0073] 表2に、Dy量、保磁力、及び $H_{cj}=1+0.2\times M$ (Mは、Dy質量%)の関係式より計算された保磁力^(**計算)を示す。表2より、本発明試料は、いずれも比較例試料(8)より著しく大きな保磁力を示すことが判った。磁石の厚さが同じ1mmの本発明試料(18)と比較例試料(8)を比較すると、Dy量がわずか0.6質量%増加することによって保磁力は約45%増加しており、従来のDy含有量が1.8質量%の焼結磁石においてはこのような大きい保磁力を得ることができなかった。また、本発明試料はいずれも上記関係式によって求めた保磁力^(**計算)より大きい保磁力が得られた。

[0074] [表2]

試料	Dy量 (%)	H _{cj} (MA/m)	H _{cj} ^(**計算) (MA/m)
比較例 (8)	1.2	1.18	1.24
本発明 (16)	3.3	2.03	1.67
本発明 (17)	2.4	1.77	1.48
本発明 (18)	1.8	1.53	1.36
本発明 (19)	1.6	1.48	1.32
本発明 (20)	1.5	1.41	1.30

[0075] (実施例4)

Nd-Fe-Co-Dy-B系の急冷粉末をホットプレスした後、800℃で熱間塑性加工をして製作された外径10mm、内径2mm、長さ6mm、体積が452mm³の異方性磁石を準備し、その一つを比較例試料(9)とした。他の試料を、神港精機(株)製のアーク放電型イオンプレーティング装置内の回転ホルダーに取り付け、装置内を1×10⁻⁴Paまで真空排気した後に高純度Arガスを導入して装置内を2Paに維持した。試料を20回転/分で回転させながら-500Vの電圧を印加し、電子銃によって溶解蒸発させかつ熱電子放射電極とイオン化電極によって生成させたDyイオンを、溶解ルツボの直上に設置された試料に向けて20分間付着させた。次に、この試料をグローブボックス内の小型電気炉に装填し、800℃で60分間の熱処理を行って本発明試

料(21)を得た。

[0076] 各試料のDy量はICP分析によって求め、Dy元素の分布状況をEPMAによって観察した。比較例試料(9)は、Dy元素が磁石全体に分布しており、結晶粒界部に高濃度のDy分布は判別し難かった。一方、本発明試料(21)は磁石表面に4 μ mのDy層と、表面下部約40 μ mの深さまで結晶粒界に沿って表面側ほど高濃度のDy元素の分布が認められた。

[0077] 表3に、Dy量と磁気特性の結果を示す。表3より、本発明試料は、少量のDy含有量においても著しく大きな保磁力が得られ、 $Br \geq 1.68 - 0.16 \times H_{cj}$ の関係式、及び $H_{cj} = 1 + 0.2 \times M$ (Mは、Dy質量%)の関係式より計算された $Br^{(*計算)}$ 及び $H_{cj}^{(*計算)}$ より優れた磁気特性が得られた。

[0078] [表3]

試料	Dy量 (%)	H _{cj} (MA/m)	Br (T)	H _{cj} (*計算) (MA/m)	Br (*計算) (T)
比較例 (9)	1.1	1.18	1.46	1.22	1.49
本発明 (21)	3.2	1.75	1.44	1.64	1.40

[0079] (実施例5)

$\text{Nd}_{10} \text{Pr}_2 \text{Fe}_{77.5} \text{Co}_3 \text{B}_{7.5}$ 組成の原料合金を溶解し、粉碎、成形、焼結工程を経て、縦20mm、横60mm、厚さ2mm、体積が2400mm³の平板状磁石を準備した。この磁石を、アネルバ(株)製のL-250S型スパッタリング装置内のSUS基板上に載せ、その上部に、80質量% Tb-20質量% Co組成の合金ターゲットを、SUS304製のバックプレートに固定して配置した。

[0080] 装置内を真空排気後、高純度Arガスを導入して圧力を5Paに維持し、抵抗加熱によってSUS基板を約550℃に加熱したまま、逆スパッタを行って磁石表面の酸化膜を除去した。ここでは、基板加熱と併行して成膜中での磁石試料の温度上昇を利用して成膜と同時に拡散を行うことを目的とし、RF出力を150W、DC出力を600Wまで上げてスパッタリングを開始した結果、磁石試料が赤熱するのが観測され、色調より温度は約800℃に達していると推測された。この基板加熱と試料加熱を維持した状態で30分間成膜を行い、一旦スパッタを中断して試料を表裏反転させた後、再度、同一条件で30分間成膜作業を行って、本発明試料(22)を製作した。

[0081] EPMAによる試料観察の結果、磁石最表面におよそ20 μ mのTb-Co層と、その

下部の80 μ mの深さまで結晶粒界に表面側ほど高濃度のTbとCo元素が分布していることが明らかになった。また、ICP分析結果による磁石中のTb量は、2.7質量%であった。そこで、出発合金中のNdとPr比率を変えず、Co量を微調整してTbを2.4質量%添加した合金を別途溶解し、同一寸法形状の磁石を製作して比較例試料(10)とした。比較例試料(10)のEPMA観察によれば、TbとCo元素とも磁石全体にほぼ均一に分布しており、結晶粒界と主相におけるTb濃度差は $\times 2000$ 倍の画像で見分けることが困難であった。

- [0082] 各試料を切断して3枚を重ね合わせ、BHトレーサによって磁気測定を行った結果、比較例試料(10)の H_{cj} が1.47MA/mに対して、本発明試料(22)の H_{cj} は1.88MA/mであり、同一Tb量で大きな保磁力を示し、車等の耐熱用途向けに好適な保磁力が得られた。本実施例により、成膜と拡散処理を同一工程で行っても本発明の効果があることが明白になった。なお、本発明試料を60°Cで90%RHの湿度試験に供した結果、耐食性が向上し、磁石内部の結晶粒界へのCo元素の拡散浸透が好影響を及ぼしていると推察された。

図面の簡単な説明

- [0083] [図1]図1は、Dy成膜後に熱処理した本発明試料(3)のEPMAにおけるDy元素像(a)と、比較例試料(1)のEPMAにおけるDy元素像(b)である。
- [図2]図2は、本発明試料と比較例試料における、Dy含有量と保磁力の関係を表す図である
- [図3]図3は、本発明試料と比較例試料における、残留磁束密度と保磁力の関係を表す図である。
- [図4]図4は、本発明の方法に好適に使用できる3次元スパッタ装置のターゲット周辺の模式図である。
- [図5]図5は、本発明及び比較例試料の、Dy及びTb含有量に対する保磁力の関係を表す図である。
- [図6]図6は、本発明及び比較例試料の、保磁力と残留磁束密度の関係を表す図である。

符号の説明

- [0084] 1, 2: 金属ターゲット
3 : 水冷式高周波コイル
4 : 円筒形状磁石
5 : 電極線
6 : モータ
7 : プラズマ空間

請求の範囲

- [1] 磁石表面からのM元素(但し、Mは、Pr, Dy, Tb, Hoから選ばれる希土類元素の一種又は二種以上)の拡散によりM元素が富化した結晶粒界層を有し、保磁力Hcjと磁石全体に占めるM元素含有量が下記の式で表されることを特徴とする、希土類-鉄-ホウ素系磁石。

$$H_{cj} \geq 1 + 0.2 \times M \text{ (ただし、} 0.05 \leq M \leq 10 \text{)}$$

ただし、Hcj: 保磁力、単位(MA/m)、M: 磁石全体に占めるM元素含有量(質量%)

- [2] 残留磁束密度Brと保磁力Hcjが下記の式で表されることを特徴とする、請求項1記載の希土類-鉄-ホウ素系磁石。

$$Br \geq 1.68 - 0.17 \times H_{cj}$$

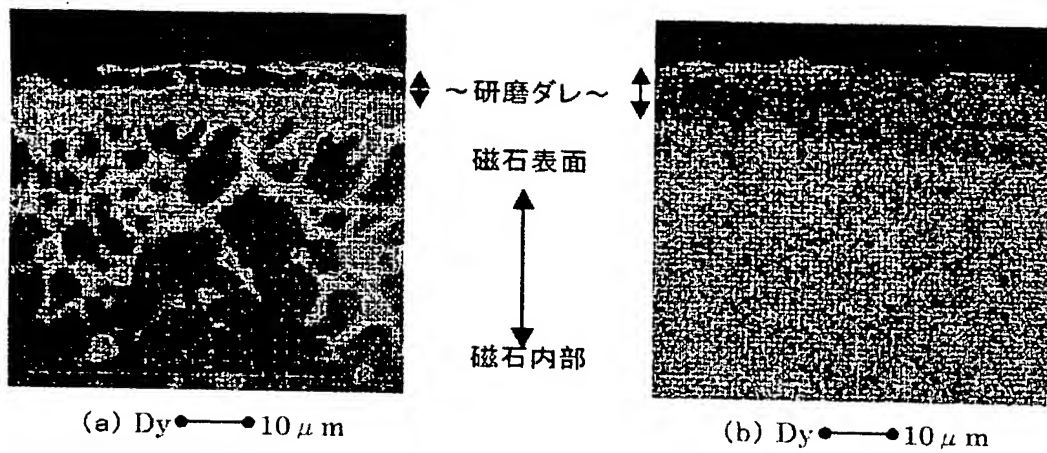
ただし、Br: 残留磁束密度、単位(T)

- [3] 希土類-鉄-ホウ素系磁石が、粉末成形と焼結法によって製作される磁石、又は粉末成形と熱間塑性加工によって製作される磁石、であって、主結晶の間に希土類元素リッチな粒界層を有する磁石であることを特徴とする請求項1又は2記載の希土類-鉄-ホウ素系磁石。

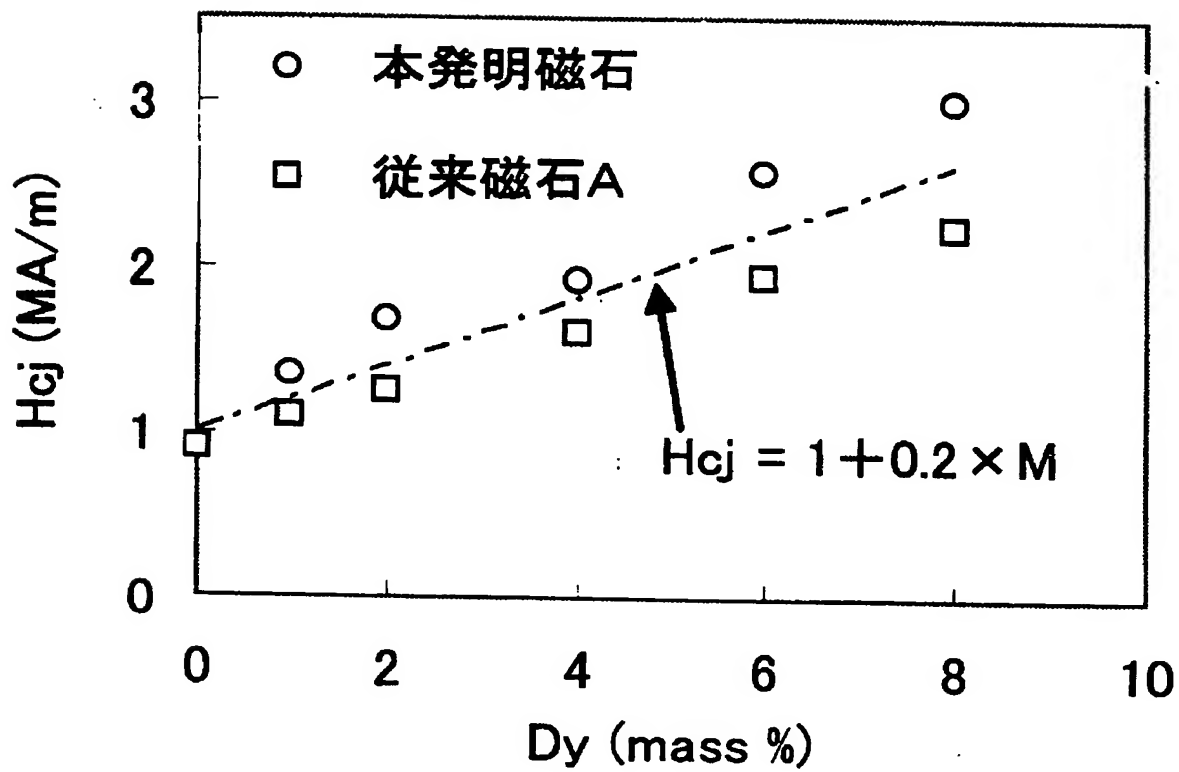
- [4] 磁石を減圧槽内に支持し、該減圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化したM元素(但し、Mは、Pr, Dy, Tb, Hoから選ばれる希土類元素の一種又は二種以上)又はM元素を含む合金を、該磁石の表面の全部又は一部に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部にM元素を磁石表面から拡散浸透させることによって、M元素が富化された結晶粒界層を形成することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の希土類-鉄-ホウ素系磁石の製造方法。

- [5] 結晶粒界層のM元素の濃度を磁石の表面側ほど高濃度に富化させることを特徴とする請求項4記載の希土類-鉄-ホウ素系磁石の製造方法。

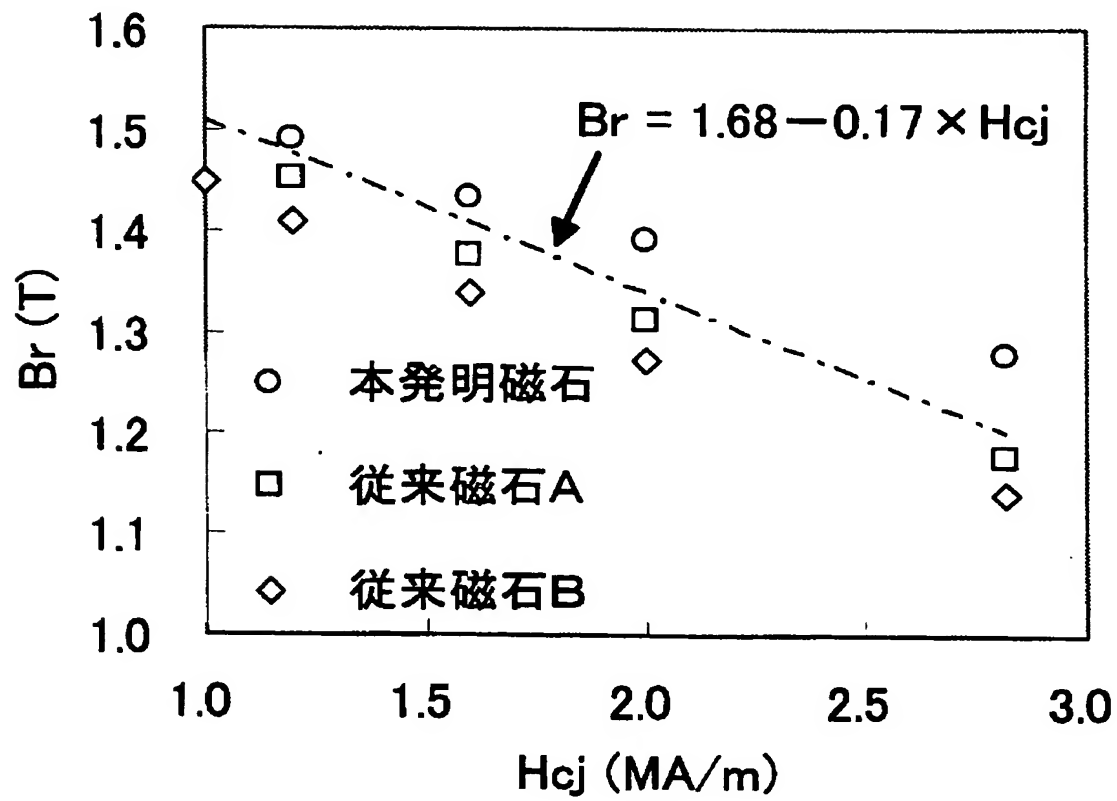
[図1]



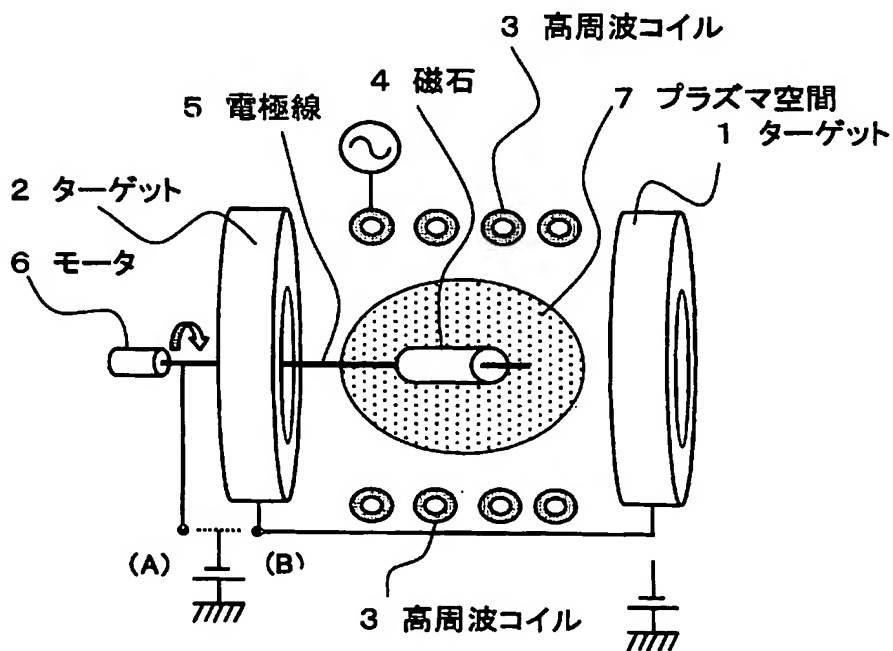
[図2]



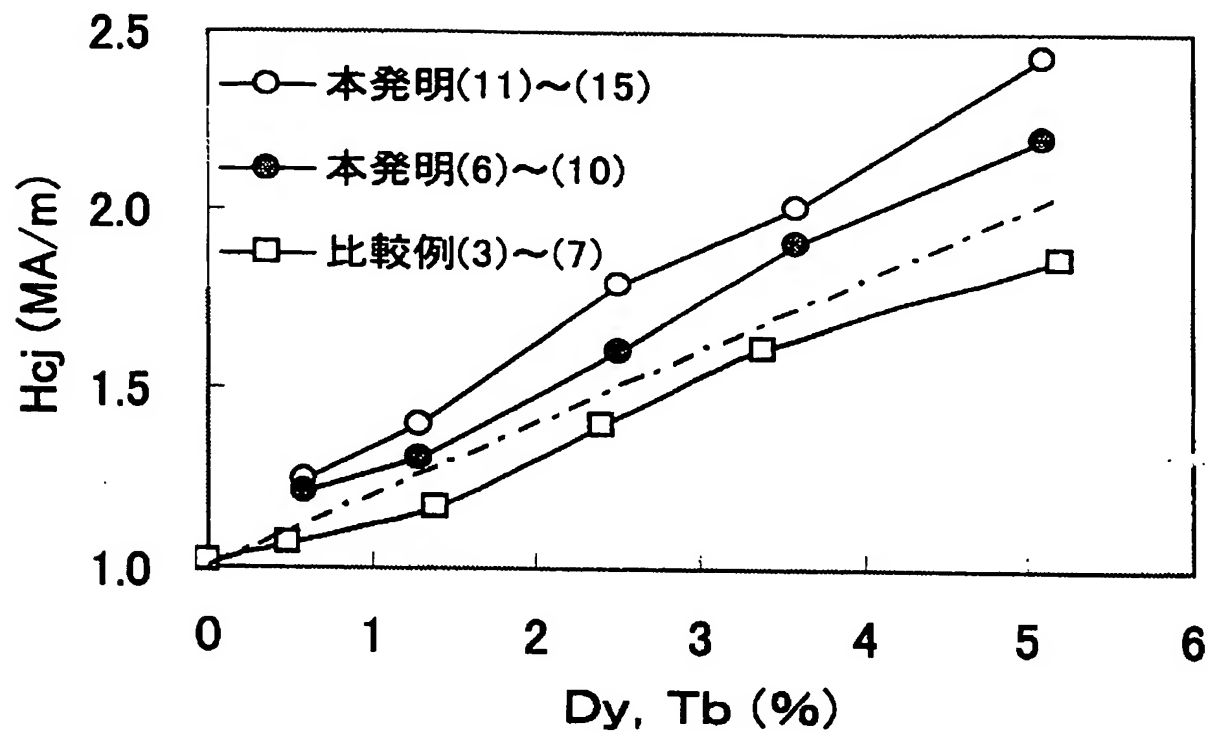
[図3]



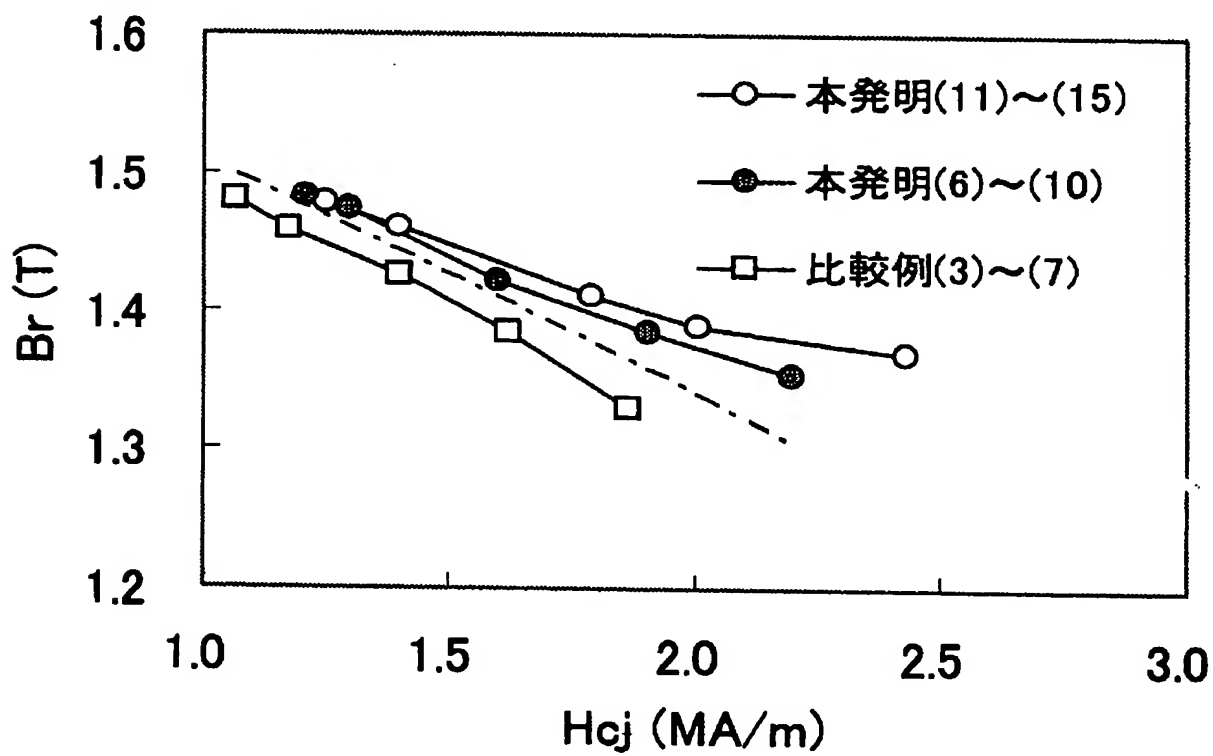
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01F1/04, H01F1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01F1/04, H01F1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-45710 A (TDK Corp.), 14 February, 2003 (14.02.03), Par. Nos. [0022], [0056]; table 1 (Family: none)	1-3
Y	JP 62-74048 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 04 April, 1987 (04.04.87), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-5
Y	JP 1-117303 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 10 May, 1989 (10.05.89), Full text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 August, 2004 (19.08.04)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008312

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-57913 A (Hitachi Metals, Ltd.), 03 March, 1995 (03.03.95), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. H01F 1/04, H01F 1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. H01F 1/04, H01F 1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-45710 A (ティーディーケー株式会社) 2003. 02. 14, 段落【0022】, 【0056】 表1 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 62-74048 A (住友特殊金属株式会社) 1987. 04. 04, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
鈴木 匡明

5R

3142

電話番号 03-3581-1101 内線 6794

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 1-117303 A (太陽誘電株式会社) 1989. 05. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 7-57913 A (日立金属株式会社) 1995. 03. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.